

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, Т. Ф. БУЛАНОВА,
В. Т. АЛЕКСАНИЯН и Х. Е. СТЕРИН

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ *n*-ГЕПТАНА И *n*-ОКТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

В 1937 г. Ю. К. Юрьев и П. Я. Павлов ⁽¹⁾ наблюдали, что при трехкратном пропускании *n*-октана в токе водорода над платинированным углем (20% Pt), приготовленным по Н. Д. Зелинскому ⁽²⁾, при 310° с объемной скоростью 0,15—0,20 имело место повышение удельного веса и показателя преломления продукта реакции и расширение пределов его кипения. Авторы не обнаружили в катализате ни непредельных, ни ароматических соединений, но нашли в нем около 15% углеводородов изо строения. Отсюда был сделан вывод, что в условиях дегидрогенизационного катализа по Зелинскому *n*-октан способен изомеризоваться в углеводороды разветвленного строения; этот вывод позднее не раз повторялся в литературе (см., например, ⁽³⁾), хотя характер наблюдавшихся в присутствии платинированного угля изменений *n*-октана никем более подробно не изучался.

Весьма существенным этапом предложенного недавно способа исследования индивидуального состава бензинов прямой гонки ⁽⁴⁾ является каталитическая дегидрогенизация шестичленных нафтенов; поэтому было бы очень важно выяснить, насколько избирательный характер имеет эта реакция при соблюдении условий, рекомендуемых для исследования бензинов, и, в частности, не подвергаются ли изомеризации имеющиеся в бензине парафиновые углеводороды, что искажало бы результаты анализа.

Необходимо отметить, что условия дегидрогенизации шестичленных нафтенов, применяемые при исследовании индивидуального состава бензинов, сильно отличаются от тех, в которых Юрьев и Павлов подвергали превращению *n*-октан. При исследовании бензинов дегидрогенизация ведется без газа-носителя при 300° и объемной скоростью около 1,0; катализатор состоит из платины, нанесенной на активированный уголь, причем к платине добавляется около 10% железа (т. е. 2% от веса всего катализатора), чтобы уменьшить активность катализатора по отношению к гидрогенолизу пятичленных нафтенов ⁽⁴⁾.

Желая выяснить более подробно, каким именно превращениям могут подвергаться парафиновые углеводороды в условиях, близких к условиям Юрьева и Павлова, и будут ли эти углеводороды изменяться в условиях, применяемых при исследовании индивидуального состава бензинов, мы подвергли *n*-гептан и *n*-октан контакту с тремя платиновыми катализаторами. Катализатор № 1 готовился по Зелинскому и Туровой-Поляк ⁽²⁾ и содержал 20% платины на активированном угле; *n*-гептан и *n*-октан пропускались над ним, каждый над отдельной порцией катализатора, последовательно по 3 раза при 310° и с объемной скоростью 0,15—0,20. Катализатор № 2 также содержал 20% платины на активированном угле, но готовился в условиях, несколько отличных от указанных Зелинским и Туровой-Поляк; *n*-гептан и *n*-октан пропускались над ним при 300° один раз с объемной скоростью около 1, а затем с объемной скоростью около 0,3. Катализатор № 3 содержал 20% платины и 2% железа на активированном угле; *n*-гептан и *n*-октан пропускались над ним в тех же условиях,

что и над катализатором № 2. Активность всех трех катализаторов по циклогексану оказалась приблизительно одинаковой и высокой; при 300° и объемной скорости 0,9—1,0 они дегидрировали этот углеводород на 90—93%; по окончании опытов активность оказалась почти не изменившейся.

Результаты опытов получились следующие. Продукты, полученные с катализатором № 1, содержали немного непредельных и 4—5% ароматических углеводородов. Дезароматизированные остатки кипели в довольно широких пределах и, судя по удельным рефракциям, а также по анилиновым точкам, содержали циклические углеводороды. Изучение спектров комбинационного рассеяния света показало, что в продуктах превращения *n*-гептана и *n*-октана имеются как парафиновые углеводороды разветвленного строения, так и гомологи циклопентана (около 10%).

В условиях, применяемых для исследования индивидуального состава бензинов прямой гонки, из *n*-гептана и *n*-октана образуются небольшие количества непредельных (меньше 2%) и ароматических (около 1%) углеводородов; остатки после удаления их из продуктов реакции почти не отличаются по свойствам от исходных *n*-гептана или *n*-октана. Таким образом, в этих условиях парафиновые углеводороды не подвергаются сколько-нибудь заметным изменениям; при исследовании бензинов комбинированным методом необходимо строго придерживаться рекомендуемых условий дегидрогенизации.

Экспериментальная часть

Исходные углеводороды. *n*-Гептан имел т. кип. 98,8—98,9° (760 мм); n_D^{20} 1,3877, d_4^{20} 0,6840, анилиновую точку 69,4°; *n*-октан — т. кип. 125,6—125,7° (760 мм), n_D^{20} 1,3975, d_4^{20} 0,7027, анилиновую точку 71,75°.

Условия проведения опытов и методика исследования продуктов реакции. Опыты велись без газа-носителя в стеклянной трубке диаметром 13 мм, помещенной в трубчатую каталитическую печь. Длина слоя катализатора составляла 40 см, объем 45 см³. В опыт через трубку пропускалось около 50 мл углеводорода (33,4—35,1 г). В катализатах (после трехкратного контактирования с катализатором № 1 и после однократного с катализаторами №№ 2 и 3) определялись показатель преломления и удельный вес, анилиновая точка, бромное число и находилось содержание непредельных и ароматических углеводородов. Эти углеводороды удалялись из катализатов хроматографической адсорбцией на силикагеле; в остатках снова определялись показатели преломления, удельные веса и анилиновые точки. На основании аддитивности удельных рефракций можно было приблизительно судить о содержании алициклических углеводородов в дезароматизированных остатках. Пользуясь ректификационной колонкой в 80 теоретических тарелок, можно было разделить дезароматизированные остатки на фракции, которые исследовались как по физическим свойствам, так и на основании их спектров комбинационного рассеяния.

Таблица 1

№№ опытов	Исходн. углеводород	Т-ра в °С	Объемн. скорость	Пропущено, г	Выход катализата		n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Бромн. число	Содержание в %	
					г	%					непредельн.	ароматики
1	<i>n</i> -Гептан	310	0,15—0,20	33,6	28,9	85,9	1,3957	0,7034	61,3	1,73	1,1	4—5
6	<i>n</i> -Октан	310	0,15—0,20	35,1	30,7	88,3	1,4061	0,7191	63,7	2,72	1,9	4—5

Результаты опытов с катализатором № 1 сведены в табл. 1. Свойства дезароматизированных катализатов даны в табл. 2.

К статье Б. А. Казанского, А. Л. Либермана Т. Ф. Булановой,
В. Г. Александян и Х. Е. Стерина, стр. 77

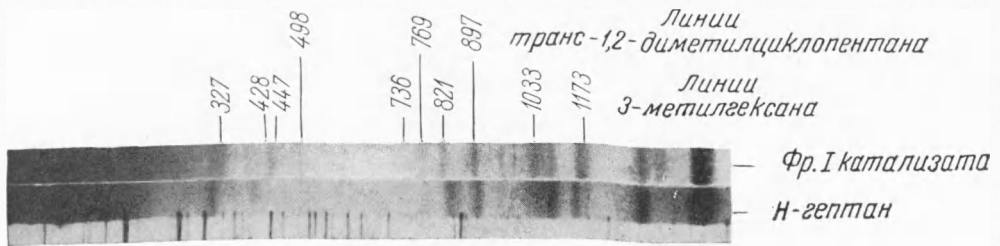


Рис. 1. Сравнение спектров фракции I катализата и исходного n-гептана. Внизу — спектр железа

К статье Р. Л. Мерклина, стр. 155

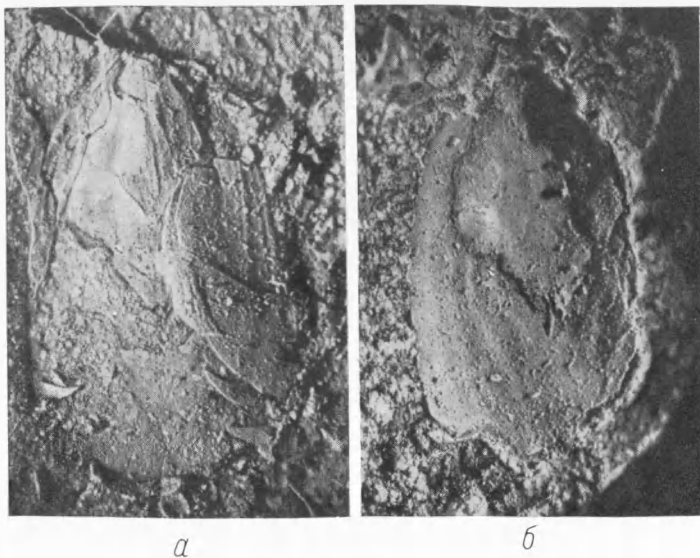


Рис. 1. *Lingula menneri* nov. sp.; м. Казах, конкский горизонт.
а — № 842/39-1, вид снаружи; б — № 842/39-2, вид изнутри

Вычисленное по удельной рефракции содержание циклических углеводородов в катализатах составляет 10—11%. Для более подробного выяснения характера происшедших изменений катализаты были разогнаны на колонке в 80 теоретических тарелок и для отдельных фракций были сняты спектры комбинированного рассеяния света. Результаты разгонки катализата *n*-гептана приведены в табл. 3. Спектр фракции 78,0—95,0° существенно отличается от спектра исходного углеводорода (см. рис. 1). Его размытость свидетельствует о сложном составе фракции. Полуколичественный анализ спектра* позволил установить, что во фракции содержится 10—15% транс-1,2-диметилциклопентана (линии 498, 769, 897 см⁻¹), 30—50% 3-метилгексана (линия 327, 428, 447, 736, 821, 1033, 1173 см⁻¹) и лишь 20—30% *n*-гептана. Не исключено также присутствие 2-метилгексана, 3-этилпентана и 2,3-диметилпентана, однако их суммарное содержание не превышает, по видимому, 15%.

Спектр фракции 78,0—95,0°: $\Delta\nu$ (см⁻¹): 227 (0, ш), 243 (1, ш), 281 (0, ш), 290 (0, ш), 310 (3, ш), 327 (2, ш), 338 (0), 368 (0), 380 (1),

Таблица 2

№№ опытов	Исходн. углеводород	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Содерж. алицикл. углеводородов, в %
1	<i>n</i> -Гептан . .	1,3907	0,6917	66,5	10—11
6	<i>n</i> -Октан . . .	1,3999	0,7101	68,6	10—11

Таблица 3

№№ фракций	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Содерж. алицикл. углеводородов в %
1	78,0—95,0	2,3	1,3908	0,6953	64,3	20—21*
2	95,0—97,2	2,25	1,3899	0,6915	67,2	14—15
3	97,2—98,6	2,2	1,3886	0,6870	68,4	5—7
4	98,6—98,7	5,15	1,3876	0,6844	69,2	0—2
5	Остаток	7,0	1,3927	0,6963	64,9	15—16
	Потери	1,1	—	—	—	—

* По данным спектрального анализа 10—15%.

397 (0), 428 (2, ш), 447 (2, ш), 498 (4), 517 (0), 554 (0), 595 (0), 609 (1), 669 (0), 708 (1), 736 (2), 769 (4), 798 (0), 825 (5), 849 (1), 872 (1), 897 (6), 932 (2), 957 (2), 985 (2), 1033 (5), 1051 (4), 1080 (5), 1112 (0), 1144 (6, ш), 1176 (6, ш), 1204 (0), 1218 (0), 1243 (0), 1277 (2), 1303 (6, ш), 1338 (2), 1354 (2).

Во фракции 95,0—97,2° еще вполне заметны яркие линии транс-1,2-диметилциклопентана, однако его содержание ниже, чем в предыдущей фракции. Наоборот, содержание *n*-гептана здесь значительно выше (70—80%). Еще меньше отличается от чистого *n*-гептана фракция 97,2—98,6°. Фракция 98,6—98,7° оптически не исследовалась; судя по ее константам, она представляет собою чистый *n*-гептан. В остатке, по видимому, содержится этилциклопентан, однако точно установить его наличие не удастся, так как его яркие линии совпадают с линиями *n*-гептана.

Результаты разгонки катализата *n*-октана приведены в табл. 4. При спектральном исследовании фракций катализата *n*-октана в остатке были обнаружены слабые линии, которые можно приписать *n*-пропилциклопентану и цис-1-метил-2-этилциклопентану.

* В данном случае анализ не может претендовать на обычную для спектрального метода точность ввиду малого объема исследованных фракций.

Таблица 4

№№ фракций	Пределы кипения в °С при 760 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Содерж. алициклич. углеводородов в %
1	77,7—125,3	6,3	1,4011	0,7136	66,2	17—20
2	125,3—125,5	3,3	1,3977	0,7034	71,3	0—2
Остаток	125,5—127,8*	8,5	1,4012	0,7116	68,6	10—11
Потери	—	1,8	—	—	—	—

* Перегнано из колбы Вюрца.

Результаты опытов с катализаторами №№ 2 и 3 приведены в табл. 5.

Таблица 5

№№ опытов	Исходн. углеводороц	№№ катализаторов	Т-ра в °С	Объемн. скорость	Пропущено, г	Выход катализата		n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Бромн. число	Содерж. в вес. %	
						г	%					непредельн.	ароматики
2	<i>n</i> -Гептан . . .	2	300	1,0	33,4	32,7	97,9	1,3886	0,6858	68,7	2,32	1,4	1
3	<i>n</i> -Гептан . . .	2	300	0,3	33,6	31,5	93,8	1,3887	0,6862	68,5	1,56	0,9	1
4	<i>n</i> -Гептан . . .	3	300	1,0	33,4	31,4	94,0	1,3883	0,6849	69,1	1,83	1,1	1
5	<i>n</i> -Гептан . . .	3	300	0,3	33,0	30,6	92,7	1,3885	0,6852	69,0	1,53	0,9	1
7	<i>n</i> -Октан . . .	2	300	1,0	35,1	34,5	98,3	1,3988	0,7040	70,8	2,54	1,8	1
8	<i>n</i> -Октан . . .	3	300	1,0	35,1	34,2	97,5	1,3985	0,7036	71,3	2,64	1,8	1
9	<i>n</i> -Октан . . .	3	300	0,3	35,1	34,7	98,7	1,3989	0,7039	71,0	2,44	1,7	1

Таблица 6

№№ опытов	Исходн. углеводород	Пределы кипения в °С при 760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С
2	<i>n</i> -Гептан	—	1,3879	0,6846	69,4
3	<i>n</i> -Гептан	95,0—98,7*	1,3881	0,6850	69,05
4	<i>n</i> -Гептан	98,3—98,8**	1,3878	0,6843	69,35
5	<i>n</i> -Гептан	98,3—98,8**	1,3878	0,6843	69,2
7	<i>n</i> -Октан	124,0—125,65*	1,3976	0,7032	71,6
8	<i>n</i> -Октан	124,9—125,9**	1,3975	0,7030	71,4
9	<i>n</i> -Октан	125,0—126,0**	1,3976	0,7034	71,4

* Перегнано на колонке в 40 теоретических тарелок.

** Перегнано из колбы Фаворского.

После удаления из катализаторов ароматических и непредельных углеводородов на силикагеле получились остатки, мало отличающиеся по свойствам от исходных углеводородов, как это видно из табл. 6.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
и Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. К. Юрьев, П. Я. Павлов, ЖОХ, 7, 97 (1937). ² Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Избр. тр. Н. Д. Зелинского, 2, изд. АН СССР, 1941, стр. 150, 224. ³ G. Egloff, G. Hulla, V. Komarewsky, Isomerization of Pure Hydrocarbons, N. Y., 1942, p. 42; S. J. Green, J. Inst. Petroleum, 28, 179 (1942). ⁴ Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 100 (1951).